

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-203674

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月30日

(51) Int.Cl.⁸
G 1 1 B 5/84

識別記号

F I
G 1 1 B 5/84

Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-3684

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月12日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 齋木 淳

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 岡田 英夫

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体用基板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ガラス基板と密着性の高いN i P無電解メッキ層を有する磁気記録媒体用基板の製造方法を提供する。

【解決手段】 ガラス基板表面に、最大粒径が130 μ m以下であり、累積高さ3%における粒径が110 μ m以下、累積高さ94%における粒径が0.5 μ m以上の炭化珪素粒子あるいはアルミナ粒子を含有する研磨液組成物を用いてラップ処理を行った後、化学エッチング処理を行い、次いでN i P無電解メッキ処理を施すことを特徴とする磁気記録媒体用基板の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス基板表面に、最大粒径が $130\mu\text{m}$ 以下であり、累積高さ3%における粒径が $110\mu\text{m}$ 以下、累積高さ94%における粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以上の炭化珪素粒子あるいはアルミナ粒子を含有する研磨液組成物を用いてラップ処理を行った後、化学エッチング処理を行い、次いでNiP無電解メッキ処理を施すことを特徴とする磁気記録媒体用基板の製造方法

【請求項2】 ガラス基板が、 $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ 系結晶化ガラスからなることを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体用基板の製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁気記録媒体用ガラス基板の製造方法に関するものである。更には、ガラス基板と密着性の高いNiP無電解メッキ層を有する磁気記録媒体用基板の製造方法に係わる。具体的には、情報産業等で利用される固定型の薄膜磁気記録ディスク等の高記録密度磁気記録媒体における基板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、コンピュータなどの情報処理装置の外部記憶装置として固定磁気ディスク装置が多く用いられている。この固定磁気ディスク装置に搭載される磁気ディスクは、一般に、アルミニウム合金からなる非磁性基板の表面に、NiP無電解メッキ層を形成し、所要の平滑化処理、テキスチャリング処理などを施した後、その上に、非磁性金属下地層、磁性層、保護層、潤滑層などを順次形成して作製されている。

【0003】磁気ディスク装置では、記録再生用ヘッドが磁気記録媒体上を一定の浮上量で移動しているが、近年、磁気記録媒体の面記録密度の急激な増加に伴って、この浮上量が極めて小さくなっている。また、磁気ディスク装置の小型化、軽量化も急速に進んでおり、これらに対応するためには、磁気記録媒体の表面の粗さをより一層小さくすることが必要であり、既に媒体表面粗さはRaで数 μm 程度まで小さくなっている。さらに、可搬型の固定磁気ディスク装置に対応するために磁気ディスクに要求される耐衝撃性も400G～800Gと高い値となってきたため、耐衝撃性に対して従来のアルミニウム合金からなる基板では対応が難しくなっている。そこで、耐衝撃性、表面平滑性などの見地から、アルミニウム合金基板に代わって、極めて小さな表面粗さを達成することができ、かつ機械的強度にも優れているガラス基板が使用され始めている。

【0004】NiP無電解メッキを施したアルミニウム合金基板においては、多くの場合、その表面に研磨により基板円周方向に同心円状のテキスチャリングが施されている。これは、主に記録再生用のヘッドと磁気記録媒体との間の摩擦特性を良好ならしめ、耐久性を確保する

ことを目的としている。また、近年では磁気ディスク装置作動時のヘッドの浮上量が著しく小さくなっていることに伴い、研磨によるテキスチャリングに代えて、CSSゾーンのみレーザービームによるテキスチャリング、すなわちレーザービームにより突起を形成することが試みられている。(特開平8-129749号公報等)

【0005】しかしながら、NiP無電解メッキを施したアルミニウム合金基板とは異なり、ガラス板に直接レーザービームを照射して突起を形成することは、突起形状制御性が悪いため極めて困難である。そこで、レーザーテキスチャー技術をガラス基板に適用するためには、予め基板上にNiP無電解メッキ層を形成する必要がある。

【0006】特開昭61-54018号公報等には、ガラス基板上にNiP無電解メッキ膜を形成することが提案されている。ところが、ガラス基板へ無電解メッキ法によりNiP層を密着性良く形成することは技術的に困難である。そこで、ガラス基板とNiP無電解メッキ膜の密着性を改善するために、メッキに用いるガラス基板表面を機械的または化学的に粗面化する方法や、無電解メッキの前処理を行う方法が提案されている。例えば、機械的な粗面化方法としては、 Al_2O_3 等の研磨剤を用いた砥石により表面粗さが中心線平均粗さRaで100 μm 以上研磨する方法が知られており、化学的な粗面化方法としては、アルカリ脱脂した後、フッ化水素酸等でエッチングする方法が知られている。また、無電解メッキの前処理として、塩化第一スズの溶液で増感し、続いて塩化パラジウムの溶液で活性化する方法などが提案されている。(特開平7-272263号公報等。)

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの方法では、ガラス基板上に良好な磁気ディスクを得るに十分な密着性と平滑性を有するNiP層を無電解メッキ法で形成することができなかった。本発明は、上述の点に鑑みなされたものであり、その目的は、ガラス基板とNiP無電解メッキ層との密着性に優れ、高い耐衝撃性、表面平滑性を有し、しかも、ヘッドの低浮上高さが安定して得られる磁気記録媒体用基板の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記実情に鑑み鋭意検討した結果、ガラス基板に特定の研磨砥粒を使用したラッピング処理を行うことにより、上記の諸要件を満たす優れたNiP層が基板上に形成されることを見出し、本発明に達したものである。すなわち、本発明の要旨は、ガラス基板表面に、最大粒径 $130\mu\text{m}$ 以下、累積高さ3%における粒径 $110\mu\text{m}$ 以下、累積高さ94%における粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以上の炭化珪素粒子あるいはアルミナ粒子を含有する研磨液組成物を用いてラ

ップ処理を行った後、化学エッチング処理を行い、次いでNiP無電解メッキ処理を施すことを特徴とする磁気記録媒体用基板の製造方法に存する。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の磁気記録媒体用基板は、ガラス基板とNiP無電解メッキ層との密着性を向上させるため、ガラス基板の表面を、ラップ処理した後に、化学エッチングすることにより基板表面に微細な凹部を形成させる。ガラス基板としては、材質は特に限定されるものではないが、結晶化ガラスが好ましく、更にはSiO₂-Li₂O系の結晶化ガラスが好適に使用される。これは、結晶化ガラスを用いると基板表面のアモルファス領域を選択的にエッチングできるため、表面の平滑性のある程度損なうことなく、適切に微細な凹部を形成できるため好適である。結晶化の度合いが小さい場合には、均一なエッチングによって微細な凹みが形成されず密着性が悪化しやすい。

【0010】本発明のラップ処理に用いる研磨液組成物は、砥粒として炭化珪素粒子あるいはアルミナ粒子を含有し、該砥粒の最大粒径は、130μm以下、累積高さ3%における粒径は110μm以下、累積高さ94%における粒径は0.5μm以上であることがガラス基板とNiPメッキ層との密着性を向上させる上で必要である。これらの砥粒の最大粒径、累積高さ3%あるいは94%における粒径は、いずれも電気抵抗試験法による、JIS R 6111で測定することにより求められる。また、本発明の研磨液組成物としては、界面活性剤を含有するものを用いることが好ましい。

【0011】本発明の研磨液組成物を用いて行うラップ処理は、常法により行うことができる。代表的な方法としては、例えば、固定砥粒による研削処理でガラスの厚み調整を行った後、本発明の研磨液を研磨布又は研磨パット等へ供給しながら、ガラス基板表面を研磨する方法などが挙げられる。使用されるガラス基板は、予めその表面が研磨処理により鏡面仕上げされていてもらなくても良いが、工業的な生産においては、工程を減らす意味で研磨処理を施さない方法が好適である。

【0012】本発明によるラップ処理により得られたガラス基板は、中心線表面粗さが、0.01~1.0μmであることが好ましく、更には0.01~0.5μmが好適である。この形状は、この後の工程で行う化学エッチング処理で形成される微細な凹部の形成に大きく寄与する。本発明に用いるガラス基板は結晶化ガラスが好ましく、特にSiO₂-Li₂O系結晶化ガラスを用いることが好適である。

【0013】ラップ処理を行なったガラス基板は、次いで化学エッチング処理を施される。化学エッチングに使用されるエッチング液として、フッ酸、フッ化カリウム、フッ化アンモニウム、酸性フッ化アンモニウム(NH₄F・HF)等のフッ酸系エッチング液が好ましい。これは、結晶化ガラスをフッ酸系エッチング液でエッチ

ング処理を行うと、結晶化ガラス中のアモルファスな(非結晶化)部分が比較的選択的にエッチングされ、結晶化している部分が比較的残留しやすいことによる。これにより、この残留した部分が、NiP無電解メッキを行った際に優れたアンカー効果をもたらす微細な凹部になると考えられる。

【0014】この微細な凹部の大きさは、エッチング液の濃度、処理温度、処理時間などを適宜選択することにより制御することが可能である。本発明によればラップ処理、化学エッチング処理により、表面に凹部の長さが4~20μm、幅が1~5μmである微細な凹部を有するガラス基板を得ることができる。凹部の長さ及び幅が、上記範囲未満の場合あるいはこの範囲を越える場合は、NiP無電解メッキ層との密着性が十分得られない。ここで、凹部の長さとは、凹部の最長な直線部分を、幅とはその長さに垂直な方向での最長な直線部分を示す。また、個々の凹部の長さ、幅が異なる場合には、20個以上の平均値を凹部の長さ、幅とする。

【0015】また、凹部のアスペクト比は0.3~0.7であることが好適である。ここで、アスペクト比とは、穴の最大幅と最大長の比(最大幅/最大長)を示す。アスペクト比が0.3未満であると、メッキ時にNiPが入りづらくなる。又、0.7を越えるとアンカー効果が弱くなり好ましくない。さらには、凹部の面積率は、SEMの600倍で観察した場合に、基板表面に対し0.5~50%であることが好ましい。面積率が0.5%未満及び50%を越えるとメッキの密着性が弱くなりやすい。

【0016】これらの基板表面の凹部は、走査型電子顕微鏡(SEM)の2次電子像により、黒い部分として観察、測定される。すなわち、凹部は、SEMの2次電子像で観察した場合、影にあたるため、黒く観察される。具体的には、凹部の長さ及び幅は、倍率600倍のSEMを用いて、基板表面を2次電子線のディテクターに対し40度傾けて、観察し、測定される。

【0017】本発明で得られた磁気記録媒体用基板は、公知の方法により順次、感受性化工程、活性化工程およびNiP無電解メッキ工程を通じて製造される。そして、通常は、感受性処理の前には、脱脂処理が設けられる。また、各工程間には水洗工程が設けられ、洗浄水としては、イオン交換水または超純水が適宜使用され、適宜水洗浴の中で、揺動を行うと良い。

【0018】脱脂工程は、ガラス基板の表面を洗浄する工程であり、例えば、超純水、アルカリ洗浄剤、酸洗浄剤、界面活性剤などを使用する方法が挙げられる。感受性化工程および活性化工程は、ガラス基板にNiP無電解メッキを開始させるために必要な触媒活性を与える工程である。すなわち、ガラス表面は触媒活性がないため、無電解メッキを開始するためには、ガラスの表面にAu、Pt、Pd、Ag等の貴金属の触媒核を形成する

ことが必要である。

【0019】上記の各工程は、公知の方法により、次のように実施される。感受性化工程において、まず、Sn、Ti、Pd、Hg等からなる2価の金属イオンを吸着させる。通常、0.05g/l程度の塩化スズ水溶液が好適に使用され、常温で塩化スズ水溶液中に2分程度浸漬し、水洗する。次に、活性化工程として、前記の触媒核となる貴金属を含む含む活性化処理溶液に上記のガラス基板を浸漬し、吸着した2価の金属イオンの還元作用により、ガラス基板の表面に触媒核を形成させる。通常、0.05g/l程度の塩化パラジウム水溶液が好適に使用され、常温で塩化パラジウム水溶液中に2分程度浸漬し、水洗する。感受性化工程と活性化工程は、塩化スズと塩化パラジウムとの混合水溶液を使用することにより同一の工程としても良い。

【0020】活性化工程で処理されたガラス基板は、公知の方法によってNiP無電解メッキされる。通常、市販のNiP無電解メッキ浴が使用され、ガラス基板はメッキ浴中で所定時間処理される。NiP無電解メッキ層の厚さは任意に選択されるが、良好な磁気記録媒体のためには、1~10μmの範囲が良い。

【0021】本発明者らの知見によれば、ガラス基板とNiP層との密着性を高めるためには、物理的アンカー効果を高めることが必要であり効果的である。すなわち、本発明によれば、化学エッチング処理により基板表面に形成した長さが3~20μm、幅が1~5μm、かつアスペクト比が0.3~0.7の微細な凹部内に、感受化処理によりSnが入り込み、さらに活性化処理により還元作用でPdが入り込むと考えられる。従って、NiPメッキ処理でNiP膜が形成される際に、この微細な穴の中にNiP膜が形成されるため、物理的アンカー効果を高め、これによりガラス基板とNiPメッキ層との密着を強固にするものと思われる。NiP無電解メッキを施したガラス基板は、必要に応じて研磨処理を行ったり、レーザービームによるテキスチャリング、機械テキスチャリング等のテキスチャー処理を適宜行うことができる。

【0022】次いで、常法に従って磁気記録層を形成する。通常はCr下地層、磁性層、保護層及び潤滑層の順に各層が積層されるように形成する。Cr下地層の膜厚は、磁気記録媒体に所望の磁気特性に合わせて設定するが、通常は100~1000Åである。Cr下地層は通常は純Crで形成するが、合計で20原子%程度までの他の元素を含有させてもよい。Cr下地層は通常は1層であるが、所望ならば複数の層からなる多層膜とするともできる。

【0023】磁性層は通常はCo系合金、例えばCoNiCr、CoCr、CoCrTa、CoCrPt、CoCrPtTa、CoCrPtB、CoNiPt、CoNiCrB、CoSmなどで形成する。磁性層の膜厚

は通常100~500Åである。磁性層も1層であっても多層であってもよい。保護層は通常はアモルファスカーボン、水素化カーボンなどの炭素材料や、シリカ、ジルコニアなどの金属酸化物で形成され、その膜厚は通常30~500Å、好ましくは30~200Åである。保護層も1層であっても多層であってもよい。

【0024】潤滑層はフッ素系液体潤滑剤などを保護層に塗布することにより形成される。なお、保護層と潤滑層とは、磁気記録媒体として不可欠ではないが、磁気記録媒体の耐久性や記録再生用ヘッドとの摩擦特性などからして、この両層を設けておくのが極めて望ましい。下地層、磁性層及び保護層の形成は、直流スパッタリング法、高周波スパッタリング法、真空蒸着法など、常法により行うことができる。本発明によれば、上記のようなガラス基板にNiP無電解メッキを行うことにより、ガラス基板とNiP無電解メッキ膜との剥離等を引き起こさない充分な強さの密着性を有し、耐衝撃性に優れた磁気記録媒体を得ることが可能となる。

【0025】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、各実施例において、以下の条件で測定、評価を行った。

【0026】(1)ガラス基板の表面形状

倍率600倍の走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、2次電子線のディテクターに対し40度傾けて観察し、基板表面の凹部の長さ・幅、アスペクト比および基板表面に対する凹部の面積率を求めた。

(2)ガラス基板とNiP無電解メッキ層との密着性
JISK5400-8.15の基盤目試験により密着性を評価した。評価点数10は良好な密着性を有することを示す。

(3)表面粗さ

中心線表面粗さ(Ra)は、先端がφ0.2μmの触針を有する表面粗さ計(ケーエルエー・テンコール社製P-12)により、計測長240μmで行い、平均値を求め、評価した。

【0027】実施例1

市販のSiO₂-Li₂O系の結晶化ガラスを使用し、固定砥粒による研削(グライディング)処理を行った後、フジミインコーポレーティッド社製人造研削剤F0(複合人造エメリー、比重3.90以上、Al₂O₃:45重量%以上、TiO₂:2.0重量%以下、ZrSiO₂:49重量%以下)の粒度区分#1000(最大粒径27μm以下、累積高さ3%の粒径23μm以下、累積高さ94%の粒径5.0μm以上)でラッピングを行った。得られた基板の中心線平均表面粗さ(Ra)は0.3μmであった。

【0028】次にガラス用アルカリ洗剤(株式会社パーカーコーポレーション製PK-LCG22)により

浴温50℃で10分の洗浄処理後、水洗し、次いで酸性フッ化アンモニウム（関東化学株式会社製 NH₄F・HF JIS番号 K8817）50g/l中に、室温で2分間、上記結晶化ガラスを浸漬してエッチング処理を行い、水洗を行った。

【0029】得られたガラス基板表面の微細凹部の長さは4.9μm、幅は2.9μmであり、アスペクト比は0.59、凹部の面積率は13.4%であった。次に、微細凹部を有するガラス基板を、市販の0.05g/lのSnCl₂水溶液に室温で2分間浸漬し、水洗を行い、感受性化処理を行った。その後、市販の0.05g/lのPdCl₂水溶液に室温で2分間浸漬し、水洗を行い活性化処理を行った。次いで、NiP無電解メッキで膜厚15μmのNiP層を成膜した。さらに、150℃で1時間のベーキング処理を行った。このようにして得られたNiP層とガラス基板の密着性を評価した結果、評価点数が10であり、良好な密着性を有することが確認された。

【0030】実施例2

実施例1の研磨剤FO#1000を使用する代わりに、FO（フジインコーポレーティッド社製複合人造エメリー、比重3.90以上、Al₂O₃：45重量%以上、TiO₂：2.0重量%以下、ZrSiO₂：49重量%以下）の粒度区分#2000（最大粒径15μm以下、累積高さ3%の粒径14μm以下、累積高さ94%の粒径2.0μm以上）でラッピングを行った以外は、*

*実施例1と同様の方法で、ガラス基板にNiP無電解メッキ層を形成した。ラップ処理後の中心線表面粗さ、エッチング処理後の微細凹部の形状、及びガラス基板とNiP無電解メッキ層との密着性を表1に示す。いずれも、密着性の評価点数は10であり、良好な密着性を有する。

【0031】実施例3

実施例1の研磨剤FO#1000を使用する代わりに、GC#3000（フジインコーポレーティッド社製、SiC96重量%以上、最大粒径13μm以下、累積高さ3%の粒径11μm以下、累積高さ94%の粒径2.0μm以上）でラッピングを行った以外は実施例1と同様の方法で、ガラス基板にNiP無電解メッキ層を形成した。結果を表1に示す。

【0032】比較例1

実施例1の研磨剤FO#1000を使用する代わりに、酸化セリウム研磨液（スピードファーム社製、最大粒径10μm以下、累積高さ3%の粒径0.24μm以下、累積高さ94%の粒径3.0μm以上）でラッピングを行った以外は、実施例1と同様の方法で、ガラス基板にNiP無電解メッキ層を形成した。結果を表1に示す。密着性の評価点数は5であり、充分な密着性を得ることができなかった。

【0033】

【表1】

	中心線		凹部		密着性	
	表面粗さ (μm)	長さ (μm)	幅 (μm)	アスペクト比	面積率 (%)	評価点数
実施例1	0.3	4.9	2.9	0.59	13.4	10
実施例2	0.05	3.4	2.1	0.62	2.7	10
実施例3	0.09	3.1	1.5	0.48	1.3	10
比較例1	0.0005	3.4	3.3	0.97	0.3	5

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-203674

(43)Date of publication of application : 30.07.1999

(51)Int.Cl.

G11B 5/84

(21)Application number : 10-003684

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICAL CORP

(22)Date of filing : 12.01.1998

(72)Inventor : SAIKI ATSUSHI
OKADA HIDEO**(54) METHOD FOR MANUFACTURING SUBSTRATE FOR MAGNETIC RECORDING MEDIUM****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing a substrate for a magnetic recording medium having a NiP electroless plating layer with high adhesion to a glass substrate.

SOLUTION: After a glass substrate surface is lapped by using a rubbing liquid composition containing silicon carbide particles or alumina particles a maximum particle size of which is 130 μm or smaller, a particle size is 110 μm or smaller at a 3% cumulative height, and a 0.5 μm or larger at a 94% cumulative height, it is subjected to chemical etching. And then, it is subjected to NiP electroless plating.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office